

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/087695 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 41/02**,
43/10, B01J 19/00

(74) Anwalt: **MIKULECKY, Klaus**; Clariant GmbH, Patente,
Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001236

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Februar 2005 (08.02.2005)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 007 561.1
17. Februar 2004 (17.02.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KIM, Hieng** [DE/DE];
Fasanenweg 30, 61130 Nidderau (DE). **WILLE, Chris-
tian** [DE/DE]; Neckarstrasse 21, 69469 Weinheim (DE).
FORSTINGER, Klaus [DE/DE]; Hermeigenweg 6,
64832 Babenhausen (DE). **STANKOWIAK, Achim**
[DE/DE]; Carl-Orff-Strasse 4, 84503 Altötting (DE).
OBERENDFELLNER, Gabriele [DE/DE]; Glonner-
strasse 8, 84489 Burghausen (DE). **SNELL, Alexander**
[DE/DE]; Rudolf-Diesel-Strasse 6, 84503 Altötting (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKYLENE GLYCOL DIETHERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKYLENGLYKOLDIETHERN

(57) Abstract: The invention concerns a method for producing alkylene glycol diethers by reacting a linear or cyclic ether with an alkylene oxide in the presence of a Lewis acid. The invention is characterized in that the reaction is continuously carried out in a microreactor.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern, indem man einen linearen oder cyclischen Ether mit einem Alkylenoxid in Gegenwart einer Lewis-Säure umsetzt, dadurch gekennzeichnet dass die Reaktion kontinuierlich in einem Mikroreaktor ausgeführt wird.



WO 2005/087695 A1

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kettenförmigen Alkylenglykoldiethern im Mikroreaktor.

- Alkylenglykoldiether werden seit langer Zeit als polare, inerte Lösungsmittel eingesetzt. Zu ihrer Herstellung werden sowohl indirekte Verfahren wie
- 10 beispielsweise die Williamson-Ether-Synthese (K. Weissner, H. J. Arpe „Industrielle Organische Chemie“, 1998, Seite 179) oder die Hydrierung von Diglykoetherformal (DE-A-24 34 057) industriell angewandt oder beschrieben, als auch direkte Verfahren wie beispielsweise die Insertion von Alkylenoxid in einen kettenförmigen Ether in Gegenwart von Lewis-Säuren wie BF_3 (US-4 146 736 und
- 15 DE-A-26 40 505 in Verbindung mit DE-A-31 28 962) oder SnCl_4 (DE-A-30 25 434).

Um eine gleichmäßige Produktqualität zu erzielen ist eine Kontrolle der Verfahrensparameter, wie Temperatur, Zeit und Durchmischung erforderlich.

- 20 Aus DD 246 257 A1 ist bekannt, dass miniaturisierte verfahrenstechnische Apparaturen für chemische Reaktionen eingesetzt werden können. Es ist bekannt, bestimmte chemische Umsetzungen in Mikroreaktoren durchzuführen. Die verwendete Bezeichnung Mikroreaktor steht dabei stellvertretend für Mikro- und Minireaktoren, die sich aufgrund der Dimensionen und Aufbau der
- 25 mikrostrukturierten Reaktionskanäle unterscheiden. Unter Mikroreaktoren wird auch eine Kombination aus einem statischen Mikromischer und einer daran angeschlossenen, temperierbaren Verweilstrecke (einem kontinuierlichen Rohrreaktor), z.B. eine Kapillare verstanden.
- 30 Mikroreaktoren sind aus Stapeln von strukturierten Platten aufgebaut und beispielsweise in der Patentschrift DE 39 26 466 C2 beschrieben.

In der Literatur sind verschiedene Herstellungsverfahren im Mikroreaktor aufgeführt

(vgl. Ullmann's Encyclopedia 2003 of Industrial Chemistry, 6. Auflage, CD-ROM 2003). So werden Mikroreaktor-Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid (Ing. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 710) und der Umsetzung von Ethylenoxid zu Monoethylenglykol (US-4 760 200; US-4 579 982) beschrieben. Ein Verfahren zur
5 Herstellung von kettenförmigen Alkylenglykoldiethern im Mikroreaktor ist nicht bekannt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kettenförmigen Alkylenglykoldiethern zu finden, bei dem sich zur
10 Erzielung einer gleichmäßigen Produktqualität die Verfahrensparameter gut beherrschen lassen. Das Verfahren sollte zudem eine verbesserte Anlagensicherheit und eine einfache, schnelle Übertragung vom Labormaßstab in den technischen Maßstab ermöglichen.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz eines Mikroreaktors für die Herstellung von Alkylenglykoldiethern nach einem direkten Lewis-Säure katalysierten Herstellverfahren unter Druck. Vorteil gegenüber den herkömmlichen in der Literatur beschriebenen Verfahren ist die einfache und kostengünstige Möglichkeit der Anlagenerweiterung. Zusätzlich bietet der Mikroreaktor ein
20 höheres Maß an Sicherheit (niedermolekulare Alkylenglykoldiether wie z.B. Monoethylenglykoldimethylether sind giftig und krebserregend), da das in Mikroreaktoren das Reaktionsvolumen gegenüber konventionellen Batch-Verfahren besonders gering ist.

25 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern, indem man einen linearen oder cyclischen Ether mit einem Alkylenoxid in Gegenwart einer Lewis-Säure umsetzt, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion kontinuierlich in einem Mikroreaktor ausgeführt wird.

30 Aus DE-A-3128962 ist bekannt, dass beim Einsatz von BF_3 als Lewis-Säure-Katalysator ein nur schwer lösliches Oxoniumsalz gebildet wird. In der US-5811062 wird darauf hingewiesen, dass Mikroreaktoren vorzugsweise für Reaktionen benutzt werden, die keine Materialien oder Feststoffe benötigen oder

produzieren, die die Mikrokanäle verstopfen können.

- Überraschenderweise wurden nun gefunden, dass die Herstellung von Alkylenglykoldiethern unter Lewis-Säure-Katalyse unter den in dieser Erfindung
- 5 beschriebenen Bedingungen möglich ist, obwohl aufgrund des Anfalls von Feststoffen (Oxoniumsalz bzw. Lewis-Säure) im Mikroreaktor bislang davon ausgegangen wurde, dass dieser verstopft.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die linearen oder cyclischen Ether, das
- 10 Alkylenoxid sowie die erforderliche Lewis-Säure flüssig (soweit erforderlich unter Druck) in den Reaktor dosiert. Die Mengen werden dabei beispielsweise über Massendurchflussmessgeräte oder eine gravimetrische Dosiersteuerung gesteuert. Die Reaktion wird bei einem Druck von 0 bis 30 bar (über Normaldruck), vorzugsweise bei einem Druck von 8 bis 20 bar, und bei einer
- 15 Temperatur von 0°C bis 200°C, vorzugsweise 20°C bis 150°C, durchgeführt. Nach der Umsetzung der Reaktanden wird das Reaktionsgemisch mit dem entstandenen Produkt über ein Entspannungsgefäß auf Normaldruck gebracht und anschließend aufgearbeitet.
- 20 Als Ether, die als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, kommen verschiedene Ether mit niederen Alkylgruppen in Frage und insbesondere solche der allgemeinen Formel I:

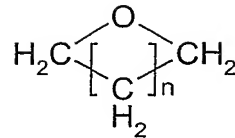


25

worin R^1 eine C_1 bis C_{12} -Alkylgruppe, R^2 eine C_1 bis C_{12} -Alkylgruppe oder eine Phenyl- oder Benzylgruppe bedeuten, oder worin R^1 und R^2 unter Einschluss des Sauerstoffatoms einen Ring mit 5, 6 oder 7 Atomen bilden.

- 30 Vorzugsweise stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für C_1 bis C_4 -Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

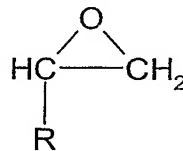
Bilden R^1 und R^2 einen Ring, so entspricht dieser der Formel



worin n gleich 2, 3 oder 4 ist. Eine bevorzugte cyclische Verbindung ist Tetrahydrofuran.

5

Verschiedene Alkylenoxide können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bevorzugt sind die Verbindungen der allgemeinen Formel II



10

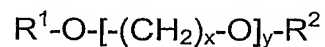
worin R für Wasserstoff, Halogen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Phenyl- oder eine Benzylgruppe steht.

Beispiele für geeignete Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid und das Gemisch dieser Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Ethylenoxid und Propylenoxid.

15

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Verbindungen entsprechen der Formel

20



worin, unabhängig voneinander

R^1 C₁ bis C₁₂-Alkyl

R^2 C₁ bis C₁₂-Alkyl, oder eine Phenyl- oder Benzylgruppe,

25 x eine ganze Zahl von 1 bis 6

y eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeuten.

Vorzugsweise sind R^1 und R^2 eine Methyl- oder Ethylgruppe, insbesondere eine

Methylgruppe.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Lewis-Säuren können ihrer Zusammensetzung und ihrer Struktur nach sehr verschieden sein.

- 5 Vorzugsweise geeignet sind Lewis-Säuren (einzeln oder in Kombination) in Form von Metall- und Nichtmetallhalogeniden, wie beispielsweise BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , PF_5 , SbF_5 ; in Form von Wasserstoffsäuren, wie beispielsweise HBF_4 , HBO_2 ; in Form von Heteropolysäuren wie beispielsweise Wolframheteropolysäure; in Form von Koordinationskomplexen aus Metall- und Nichtmetallhalogeniden mit
- 10 organischen Verbindungen, wie beispielsweise Halogenalkylen, Ethern, Säurechloriden, Säureestern oder Säureanhydriden. Geeignet sind ferner auch Trialkyloxoniumsalz-Komplexe mit gleichen oder verschiedenen Alkylgruppen, analoge Acyliumsalz-Komplexe sowie ungesättigte tertiäre Oxoniumsalze, die tertiären Carboxoniumsalze.

15

Es können Lösungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren angewandt werden, wenn sie Vorteile bei der Herstellung von Katalysatoren, beispielsweise zur Erhöhung der Löslichkeit, und/oder zur Erhöhung/Erniedrigung der Viskosität und/oder zur Ableitung von Reaktionswärme ergeben. Beispiele hierfür sind inerte

- 20 Lösungsmittel wie Dichlormethan, Nitromethan, Benzol, Toluol, Aceton, Essigester, oder Dioxan oder aktive Lösungsmittel wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Methylglykol, Methylidiglykol, Methyltriglykol, oder die Zielsubstanzen selbst wie Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Polyalkylenglykol-dimethylether.

25

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Alkylenglykoldiether in guter Ausbeute in einem kontinuierlichen Prozess im Mikroreaktor, ggf. in Kombination mit weiteren diskontinuierlichen Prozessschritten (z.B. Herstellung von Edukt- oder Katalysatorgemischen, Aufarbeitung des Reaktionsgemisches), hergestellt

- 30 werden.

Es können Mikroreaktoren, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, etwa kommerziell erhältliche Mikroreaktoren, wie beispielsweise der auf Cytos™

basierende Selecto™ der Firma Cellular Process Chemistry GmbH, Frankfurt am Main, eingesetzt werden.

5 Es können auch Mikroreaktoren mit zwei oder mehreren Reaktionszonen für die einzelnen Reaktionsschritte verwendet werden. Der Mikroreaktor ist aus mehreren aufeinandergestapelten und miteinander verbundenen Plättchen aufgebaut, auf deren Oberflächen sich mikromechanisch erzeugte Strukturen befinden, die in ihrem Zusammenwirken Reaktionsräume bilden, in denen chemische Reaktionen stattfinden. Es ist wenigstens ein durch das System hindurchführender Kanal
10 enthalten, der mit dem Einlass und dem Auslass verbunden ist.

Die Flussraten der Materialströme sind apparativ begrenzt, beispielsweise durch die sich je nach geometrischer Auslegung des Mikroreaktors einstellenden Drücke. Die Flussraten liegen vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 l/min, bevorzugt
15 zwischen 0,05 und 500 ml/min, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 250 ml/min.

Der Reaktionskanal eines bevorzugten Mikroreaktors ist eine Kapillare mit einem beliebigen, beispielsweise runden Querschnitt, und im allgemeinen mit einem
20 Durchmesser von 200 bis 2000 µm, vorzugsweise 400 bis 1000 µm. Zur Durchsatzsteigerung liegen ggf. zahlreiche parallelisierte Reaktionskanäle vor.

Der Wärmetauscher ist vorzugsweise ebenfalls eine Kapillare mit einem beliebigen, beispielsweise runden Querschnitt, und im allgemeinen mit einem
25 Durchmesser von 200 bis 800 µm.

Die Herstellung von Mischungen von Einsatzstoffen zu Materialströmen kann vorher in Mikromischern oder vorgeschalteten Vermischungszonen stattfinden. Es können auch Einsatzstoffe in nachgeschalteten Vermischungszonen oder in
30 nachgeschalteten Mikromischern oder -reaktoren zudosiert werden.

Der bevorzugte Mikroreaktor ist aus Edelstahl gefertigt; andere Materialien wie z.B. Glas, Keramik, Silizium, Kunststoffe oder andere Metalle sind ebenso

einsetzbar.

Ein geeigneter Mikroreaktor ist in der Beschreibung und in Fig. 1 von DE-A-100 40 100 dargestellt.

5

Beispiele

Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

DMG = Dimethylethylenglykol

10 DMDG = Dimethyldiethylenglykol

DMTG = Dimethyltriethylenglykol

DMTeG = Dimethyltetraethylenglykol

DMPeG = Dimethylpentaethylenglykol

15

Beispiele 1 bis 6:

Bei einer Temperatur von 60°C und variablem Druck (siehe Tabelle 1) werden 30 g/h (0,68 mol) Ethylenoxid und 315 g/h (6,85 mol) Dimethylether flüssig in den Mikroreaktor gegeben. Zusätzlich werden 0,17 mol Borfluoriddimethyletherat
20 gelöst in 500 ml Polyethylenglykoldimethylether (mittleres Molgewicht 500 g/mol) mit einer Förderrate von 45 ml/h über eine Pumpe in den Reaktor gegeben. Nach einer Verweilzeit von 2 min wird die Reaktionsmischung in ein stählernes Auffanggefäß entspannt und anschließend gaschromatographisch analysiert. Im Anschluss daran wird das Gemisch mit NaHCO₃ neutralisiert und destillativ
25 aufgearbeitet.

Tabelle 1:

Nr.	p/bar	GC-Analyse [Flächen-%]						
		DMG	DMDG	DMTG	DMTeG	DMPeG	Dioxan	Sonstige
1	9	19,6	30,2	9,2	3,4	0	18,4	19,2
2	10	22,4	29,6	10,2	4,9	1,2	21,2	10,5
3	11	20,4	26,6	11,3	5,3	0,9	28,7	6,8
4	12	31,2	34,8	12,7	5,3	1,7	10,1	4,2
5	13	24,8	17,5	7,5	3,1	0	33,2	13,9
6	14	22,8	16,1	13,2	7,6	2,6	26,3	11,4

5 Beispiele 7 bis 11:

Analog zu Beispiel 1 bis 6, wird jedoch anstelle des Druckes die Temperatur variiert (siehe Tabelle 2). Der Druck wurde konstant bei 12 bar gehalten.

Tabelle 2:

10

Nr.	T/°C	GC-Analyse [Flächen-%]						
		DMG	DMDG	DMTG	DMTeG	DMPeG	Dioxan	Sonstige
7	50	18,6	17,4	8,7	2,5	0,8	34,1	17,9
8	60	20,4	26,6	11,3	1,7	0	33,2	6,8
9	70	25,8	33,6	13,8	1,9	1,1	12,0	11,8
10	75	36,4	28,2	10,1	2,3	1,5	11,9	9,6
11	80	31,0	32,4	15,4	2,3	1,4	8,2	9,3

Beispiele 12 bis 14:

Bei einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 12 bar werden 30 g/h (0,68 mol) Ethylenoxid und 315 g/h (6,85 mol) Dimethylether flüssig in den Mikroreaktor gegeben. Zusätzlich werden 0,17 mol Borfluoriddimethyletherat gelöst in 500 ml Polyethylenglykoldimethylether (mittleres Molgewicht 500 g/mol) mit variabler Förderrate (siehe Tabelle 3) über eine Pumpe in den Reaktor

gegeben. Nach einer Verweilzeit von 2 min wird die Reaktionsmischung in ein stählernes Auffanggefäß entspannt und anschließend gaschromatographisch analysiert. Im Anschluss daran wird das Gemisch mit NaHCO_3 neutralisiert und destillativ aufgearbeitet.

5

Tabelle 3:

Nr.	Förderrate	GC-Analyse [Flächen-%]						
		DMG	DMDG	DMTG	DMTeG	DMPeG	Dioxan	Sonstige
12	45 g/h	21,8	24,6	10,6	3,1	2,1	25,2	12,6
13	90 g/h	25,4	28,0	13,7	5,4	1,9	16,4	9,2
14	180 g/h	27,8	15,6	14,2	4,8	2,3	29,5	5,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylenglykoldiethern, indem man einen linearen oder cyclischen Ether mit einem Alkylenoxid in Gegenwart einer Lewis-Säure umsetzt, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion kontinuierlich in einem Mikroreaktor ausgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Ether der Formel

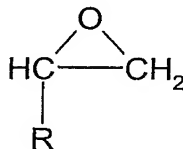
10



entspricht, worin R^1 eine C_1 bis C_{12} -Alkylgruppe, R^2 eine C_1 bis C_{12} -Alkylgruppe oder eine Phenyl- oder Benzylgruppe bedeuten, oder worin R^1 und R^2 unter Einschluss des Sauerstoffatoms einen Ring mit 5, 6 oder 7 Atomen bilden.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, worin das Alkylenoxid der Formel



- 20 entspricht, worin R für H, Halogen, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Lewis-Säure ausgewählt ist aus Metall- und Nichtmetallhalogeniden, Wasserstoffsäuren, Heteropolysäuren, Halogenalkylen, Ethern, Säurechloriden, Säureestern, Säureanhydriden, Trialkyloxoniumsalz-Komplexe mit gleichen oder verschiedenen Alkylgruppen, Acyliumsalz-Komplexe sowie ungesättigte tertiäre Oxoniumsalze.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin ein Lösungsmittel verwendet wird, welches ausgewählt ist aus Dichlormethan, Nitromethan, Benzol, Toluol, Aceton, Essigester, Dioxan, Methanol, Ethanol,

Propanol, Butanol, Methylglykol, Methyldiglykol, Methyltriglykol, oder Mono- oder Polyalkylenglykoldimethylether.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin ein
- 5 Mikroreaktor verwendet wird, dessen Reaktionskanal eine Kapillare mit rundem Querschnitt und einem Durchmesser von 400 bis 1000 μm ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C41/02 C07C43/10 B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 146 736 A (G. SCHEFFEL) 27 March 1979 (1979-03-27) cited in the application claims; example 1	1
A	DE 31 28 962 A (HOECHST) 10 February 1983 (1983-02-10) cited in the application claims; example	1
A	DE 30 25 434 A (NISSO PETROCHEMICAL INDUSTRY) 5 February 1981 (1981-02-05) cited in the application claims	1
A	US 4 760 200 A (B. T. KEEN) 26 July 1988 (1988-07-26) cited in the application examples 14-41	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 2005

Date of mailing of the international search report

24/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/001236

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4146736	A	27-03-1979	DE 2640505 A1	22-12-1977
			AT 360497 B	12-01-1981
			AT 642277 A	15-06-1980
			BE 858576 A1	09-03-1978
			CA 1088104 A1	21-10-1980
			CH 629464 A5	30-04-1982
			FR 2364196 A1	07-04-1978
			GB 1574485 A	10-09-1980
			IT 1084225 B	25-05-1985
			JP 1397638 C	07-09-1987
			JP 53034709 A	31-03-1978
			JP 62000137 B	06-01-1987
			NL 7709743 A ,B,	13-03-1978
			SE 442195 B	09-12-1985
			SE 7710021 A	10-03-1978
DE 3128962	A	10-02-1983	DE 3128962 A1	10-02-1983
DE 3025434	A	05-02-1981	JP 1358506 C	13-01-1987
			JP 56108724 A	28-08-1981
			JP 61021535 B	27-05-1986
			JP 56131537 A	15-10-1981
			JP 1358520 C	13-01-1987
			JP 56164131 A	17-12-1981
			JP 61021536 B	27-05-1986
			JP 1358483 C	13-01-1987
			JP 56008338 A	28-01-1981
			JP 61021534 B	27-05-1986
			DE 3025434 A1	05-02-1981
			US 4391994 A	05-07-1983
US 4760200	A	26-07-1988	CA 1263670 A1	05-12-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP2005/001236

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C41/02 C07C43/10 B01J19/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 146 736 A (G. SCHEFFEL) 27. März 1979 (1979-03-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel 1	1
A	DE 31 28 962 A (HOECHST) 10. Februar 1983 (1983-02-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel	1
A	DE 30 25 434 A (NISSO PETROCHEMICAL INDUSTRY) 5. Februar 1981 (1981-02-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1
A	US 4 760 200 A (B. T. KEEN) 26. Juli 1988 (1988-07-26) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 14-41	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/05/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP2005/001236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4146736	A	27-03-1979	DE	2640505 A1	22-12-1977
			AT	360497 B	12-01-1981
			AT	642277 A	15-06-1980
			BE	858576 A1	09-03-1978
			CA	1088104 A1	21-10-1980
			CH	629464 A5	30-04-1982
			FR	2364196 A1	07-04-1978
			GB	1574485 A	10-09-1980
			IT	1084225 B	25-05-1985
			JP	1397638 C	07-09-1987
			JP	53034709 A	31-03-1978
			JP	62000137 B	06-01-1987
			NL	7709743 A , B,	13-03-1978
			SE	442195 B	09-12-1985
			SE	7710021 A	10-03-1978
DE 3128962	A	10-02-1983	DE	3128962 A1	10-02-1983
DE 3025434	A	05-02-1981	JP	1358506 C	13-01-1987
			JP	56108724 A	28-08-1981
			JP	61021535 B	27-05-1986
			JP	56131537 A	15-10-1981
			JP	1358520 C	13-01-1987
			JP	56164131 A	17-12-1981
			JP	61021536 B	27-05-1986
			JP	1358483 C	13-01-1987
			JP	56008338 A	28-01-1981
			JP	61021534 B	27-05-1986
			DE	3025434 A1	05-02-1981
			US	4391994 A	05-07-1983
US 4760200	A	26-07-1988	CA	1263670 A1	05-12-1989